

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-223467

(P2000-223467A)

(43) 公開日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 21/304

識別記号

6 5 1

F I

H 0 1 L 21/304

テマコード\* (参考)

6 5 1 K

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平11-19596

(22) 出願日

平成11年1月28日 (1999.1.28)

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区大手町二丁目3番1号

(72) 発明者 生津 英夫

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(74) 代理人 100068353

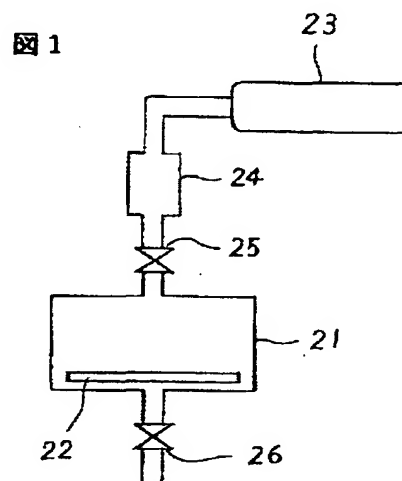
弁理士 中村 純之助 (外2名)

(54) 【発明の名称】 超臨界乾燥方法および装置

(57) 【要約】

【課題】 レジスト薄膜のパターン倒れ、レジスト薄膜のパターン膨れが生ずるのを防止する。

【解決手段】 基板22にレジスト薄膜を形成し、公知のリソグラフィ手法により露光を施し、現像を行なうことにより、基板22にレジスト薄膜のパターンを形成し、続いてリンスを行ない、基板22を反応室21内に保持し、ポンプユニット24で一定量の液化二酸化炭素をポンプ23から反応室21に圧送するとともに、反応室21内の二酸化炭素の圧力を圧力制御バルブ26で自動制御することにより、反応室21内の二酸化炭素の圧力を7.38~8MPaにし、反応室21内の二酸化炭素を超臨界流体とし、超臨界二酸化炭素を反応室21から放出することにより減圧して、基板22を乾燥する。



- 21...反応室
- 22...基板
- 23...ポンプ
- 24...ポンプユニット
- 25...開閉バルブ
- 26...圧力制御バルブ

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リンスを行なった基板が保持された反応室内の超臨界流体により上記基板を乾燥する超臨界乾燥方法において、上記超臨界流体として7.38～8MPaの圧力に制御された二酸化炭素を用いることを特徴とする超臨界乾燥方法。

【請求項2】 リンスを行なった基板が保持された反応室内の超臨界流体により上記基板を乾燥する超臨界乾燥装置において、上記超臨界流体として7.38～8MPaの圧力に制御された二酸化炭素を用いたことを特徴とする超臨界乾燥装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はレジスト薄膜を用いて微細パターンを形成する工程における超臨界乾燥方法および装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年MOSLSIの大規模化に伴い、LSI製造におけるパターンの微細化が推進されている。そして、今や100nmを切る微細パターンが形成されるに至っている。そのため、結果的にアスペクト比（高さ／幅）の大きなパターンが形成されるようになってきている。このようなパターンはエッチングを施した後、洗浄、リンス（水洗）、乾燥を経て形成される。一方、基板の加工マスクとしてのレジスト薄膜のパターンも必然的に高アスペクト比になる。このレジスト薄膜とは、露光により分子量、分子構造が変化し、その結果現像液に浸すことにより露光部と未露光部との溶解速度差でパターン化できる高分子材料からなる薄膜のことである。そして、レジスト薄膜のパターンを形成する場合にも、現像後にリンス液の処理を経て乾燥が行なわれる。

【0003】 このような微細パターン形成における乾燥時の大きな問題点として、図3に示すようなレジスト薄膜のパターン倒れがある。このレジスト薄膜のパターン倒れはリンス後の乾燥時に生じる現象で、レジスト薄膜の高アスペクト比のパターンではより顕著になる。このレジスト薄膜のパターン倒れは、図4に示すように、基板13の乾燥時にレジスト薄膜のパターン11間に残ったリンス液12と外部（空気）との圧力差により働く曲げ力すなわち毛細管力Fによって生ずる。そして、この毛細管力Fはリンス液12のパターン11間での気液界面で生ずる表面張力に依存することが報告されている

（アブライド・フィジックス・レターズ、66巻、2655-2657頁、1995年）。この毛細管力Fはレジスト薄膜のパターン11を倒すだけでなく、シリコン等のパターンをもゆがめる力を有するため、このリンス液12の表面張力の問題は重要となっている。

【0004】 この問題を解決するためには、リンス液を表面張力の小さい液体で置換して乾燥を行なえばよい。たとえば、水の表面張力は約72dyn/cmである

が、メタノールの表面張力は約23dyn/cmであり、水からの乾燥よりも水をメタノール置換した後の乾燥の方がレジスト薄膜のパターン倒れの程度は抑えられる。さらには、20dyn/cm以下の表面張力を持つパーフロロカーボンの使用はパターン倒れの低減にはより効果的であるが、パーフロロカーボンもある程度の表面張力をもつため、完全な問題解決とはならない。

【0005】 そして、完全に表面張力の問題を解決するためには、リンス液を表面張力がゼロの液体で置換して乾燥することが必要である。表面張力がゼロの液体とは超臨界流体である。超臨界流体は液体に近い溶解力をもつが、張力、粘度は気体に近い性質を示すもので、気体の状態を持った液体といえる。この結果、超臨界流体は気液界面を形成しないため、表面張力はゼロになる。したがって、リンス液を超臨界流体で置換して乾燥を行なえば、表面張力の概念はなくなるから、レジスト薄膜のパターン倒れは全く生じないことになる。通常、二酸化炭素は臨界点が低く（7.38MPa、31.1℃）かつ化学的に安定であるため、超臨界流体として既に生物試料観察用試料乾燥に用いられている。

【0006】 しかしながら、これまで市販されている超臨界乾燥装置もしくは作られてきた超臨界乾燥装置は、反応室に二酸化炭素のボンベが接続された簡単なもの、もしくは単に反応室内にドライアイスを導入し、加熱するだけの簡単なものであった。このような超臨界乾燥装置を使用した場合には、乾燥時の圧力を制御することができないから、十分の液化二酸化炭素を反応室に導入して加熱することにより、臨界点以上の圧力状態にするのが常であった。

【0007】 図5は従来の超臨界乾燥装置を示す概略図である。図に示すように、反応室1内に基板2が保持され、反応室1に液化二酸化炭素のボンベ3が接続され、ボンベ3と反応室1との間に開閉バルブ4が設けられ、反応室1の排気管に開閉バルブ5が設けられている。

【0008】 図5に示した超臨界乾燥装置により超臨界乾燥を行なうには、ボンベ3から液化二酸化炭素を反応室1に導入し、液化二酸化炭素を加熱して臨界点以上の温度、圧力条件とした後、超臨界流体となった二酸化炭素を反応室1から放出することにより減圧して、基板2を乾燥する。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、図5により説明した超臨界乾燥方法においては、超臨界二酸化炭素の圧力が約10MPa程度、時には12MPaになる場合があり、このため二酸化炭素以外の成分が反応室1内に存在すると、レジスト薄膜のパターン膨れが生ずる。すなわち、反応室1内にたとえば水分が吸着していると、水が加圧された超臨界二酸化炭素に取り込まれ、レジスト薄膜（高分子材料）内に拡散して、レジスト薄膜の内部に保持され、このとき水には二酸化炭素が含まれるか

ら、乾燥時すなわち減圧時に水内すなわちレジスト薄膜内から二酸化炭素ガスが放出され、その結果レジスト薄膜に膜膨れが生ずることになる。

【0010】図6はレジスト薄膜からの質量数18を持つ分子（水分子）の放出ガス分析の結果（サーマルデゾーブションスペクトラム；TDS）を示すグラフで、線aは超臨界乾燥前の場合を示し、線bは圧力が10MPaの超臨界二酸化炭素による超臨界乾燥後の場合を示す。このグラフから明かなように、超臨界乾燥後には超臨界乾燥前と比較してレジスト薄膜中に多くの水が含まれていることがわかる。すなわち、超臨界乾燥によってレジスト薄膜内に水が取り込まれたことがわかる。

【0011】本発明は上述の課題を解決するためになされたもので、レジスト薄膜のパターン倒れ、レジスト薄膜のパターン膨れが生ずることがない超臨界乾燥方法、装置を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明においては、リンスを行なった基板が保持された反応室内の超臨界流体により上記基板を乾燥する超臨界乾燥方法において、上記超臨界流体として7.38～8MPaの圧力に制御された二酸化炭素を用いる。

【0013】また、リンスを行なった基板が保持された反応室内の超臨界流体により上記基板を乾燥する超臨界乾燥装置において、上記超臨界流体として7.38～8MPaの圧力に制御された二酸化炭素を用いる。

【0014】

【発明の実施の形態】図1は本発明に係る超臨界乾燥装置を示す概略図である。図に示すように、反応室21内に基板22が保持され、反応室21に液化二酸化炭素のポンプ23が接続され、ポンプ23と反応室21との間にポンプユニット24が設けられ、ポンプユニット24と反応室21との間に開閉バルブ25が設けられ、反応室21の排気管に反応室21内の圧力を自動的に制御する圧力制御バルブ26が設けられている。

【0015】つぎに、図1に示した超臨界乾燥装置を用いた超臨界乾燥方法すなわち本発明に係る超臨界乾燥方法を説明する。まず、基板22にレジスト薄膜を形成し、公知のリソグラフィ手法により露光を施し、現像を行なうことにより、基板22にレジスト薄膜のパターンを形成し、続いてリンスを行ない、基板22を反応室21内に保持する。この後、ポンプ23から液化二酸化炭素を反応室21内に導入する。この場合、ポンプユニット24で一定量の液化二酸化炭素もしくは予め加温されて形成された超臨界二酸化炭素を反応室21内に圧送するとともに、反応室21内の二酸化炭素の圧力を圧力制御バルブ26で自動制御することにより、反応室21内の二酸化炭素の圧力を7.38～8MPaにし、反応室21内の二酸化炭素を超臨界流体とする。このときの基板22および反応室21内の温度は31.1℃以上であ

る。つぎに、超臨界二酸化炭素を反応室21から放出することにより減圧して、基板22を乾燥する。

【0016】この超臨界乾燥装置、超臨界乾燥方法においては、表面張力がゼロの超臨界二酸化炭素を用いて乾燥するから、基板22のリンス後にレジスト薄膜のパターン間にリンス液が残ったとしても、リンス液が超臨界二酸化炭素に置換されるので、二酸化炭素を反応室21から放出することにより減圧して、基板22を乾燥したときに、毛細管力Fは作用しないため、レジスト薄膜のパターン倒れが生ずることがない。また、反応室21内の超臨界二酸化炭素の圧力を7.38～8MPaにしているから、レジスト薄膜の膜膨れを小さくすることができるので、微細パターンを高精度に形成することができる。

【0017】図2は超臨界二酸化炭素で乾燥する時の超臨界二酸化炭素の圧力とレジスト薄膜の膜厚増加量（レジスト薄膜の膜膨れ）との関係（図中のプロット）および乾燥時の超臨界二酸化炭素の圧力と二酸化炭素の密度との関係（図中の実線）を示すグラフである。このグラフから明かなように、乾燥時の超臨界二酸化炭素の圧力が高いほどレジスト薄膜の膜膨れは大きくなる。また、超臨界二酸化炭素の圧力と密度との関係は超臨界二酸化炭素の圧力とレジスト薄膜の膜膨れとの関係と一致する。このことは、レジスト薄膜の膜膨れが超臨界二酸化炭素の密度増加と密接に関係していることを意味している。すなわち、超臨界二酸化炭素の密度が増加したときには水の溶解度が増加し、超臨界二酸化炭素中の水の含有量が超臨界二酸化炭素の圧力とともに増加する。この結果、超臨界二酸化炭素の圧力の増加とともに多くの水がレジスト薄膜中に取り込まれ、レジスト薄膜の膜膨れが大きくなると考えられる。そして、グラフから明かなように、乾燥時の超臨界二酸化炭素の圧力を低くしたときすなわち乾燥時の超臨界二酸化炭素の圧力を7.38～8MPaに制御したときには、レジスト薄膜の膜膨れを1nm以下にすることができる。

【0018】なお、上述実施の形態においては、反応室21内の超臨界二酸化炭素の圧力を7.38～8MPaにしたが、反応室内の超臨界二酸化炭素の圧力を7.4～7.7MPaにするのが好ましく、7.4～7.5MPaにするのがより好ましい。また、このときの反応室21内の温度は31.1℃以上であれば特に限定されるものではないことは勿論である。

【0019】

【実施例】（実施例1）基板22にZEP-520からなる電子線レジスト薄膜を形成し、公知のリソグラフィ手法により露光を施し、室温（23℃）下で酢酸ヘキシルにて現像を行ない、続いてエタノールにてリンスを行なった。この後、すぐにレジスト薄膜を有する基板22を反応室21内に保持し、ポンプ23から予め35℃のヒータを通して形成された超臨界二酸化炭素をポンプユ

ニット24で32°Cにした反応室21内に圧送するとともに、反応室21内の二酸化炭素を圧力を圧力制御バルブ26で7.5MPaに調整して、反応室21内の二酸化炭素を超臨界流体とし、リンス液のエタノールを排出、置換した。この後、超臨界二酸化炭素を0.4MPa/minの速度で減圧して、基板22を乾燥した。この結果、レジスト薄膜のパターン倒れがなくなるとともに、レジスト薄膜の膜膨れが全くない良好な微細パターンを得ることができた。

【0020】(実施例2) 基板22にポリメチルメタクリレート(PMMA)からなる電子線レジスト薄膜を形成し、公知のリソグラフィ手法により露光を施し、室温(23°C)下で酢酸ヘキシルにて現像を行ない、続いて2-プロパノールにてリンスを行なった。この後、すぐにレジスト薄膜を有する基板22を反応室21内に保持し、ポンプ23から液化二酸化炭素をポンプユニット24で反応室21内に圧送するとともに、反応室21内の二酸化炭素の圧力を圧力制御バルブ26により8MPaに調整し、リンス液の2-プロパノールを排出するとともに、温度を徐々に35°Cに上げることにより、反応室21内に満たされた二酸化炭素を超臨界流体にした。この後、超臨界二酸化炭素を0.4MPa/minの速度で減圧して、基板22を乾燥した。この結果、レジスト薄膜のパターン倒れがなくなるとともに、レジスト薄膜の膨れが全くない良好な微細パターンを得ることができた。

【0021】なお、本実施例においては、リンス液としてエタノール、2-プロパノールを用いたが、リンス液はこれらに限定されるものではない。また、本実施例においては、レジスト薄膜としてZEP-520からなる電子線レジスト薄膜、ポリメチルメタクリレートから\*

\*なる電子線レジスト薄膜を用いたが、レジスト薄膜はこれらに限定されるものではなく、一般の高分子材料からなるレジスト薄膜を使用することができる。

【0022】

【発明の効果】本発明に係る超臨界乾燥方法、装置においては、表面張力がゼロの超臨界二酸化炭素を用いて基板を乾燥するから、パターン倒れが生ずることがなく、また反応室内の超臨界二酸化炭素の圧力を7.38~8MPaにしているから、膜膨れを小さくすることができるので、微細パターンを高精度に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る超臨界乾燥装置を示す概略図である。

【図2】超臨界二酸化炭素の圧力とレジスト薄膜の膜厚増加量との関係および超臨界二酸化炭素の圧力と二酸化炭素の密度との関係を示すグラフである。

【図3】レジスト薄膜のパターン倒れの状態を示す図である。

【図4】レジスト薄膜のパターン倒れの原因の説明図である。

【図5】従来の超臨界乾燥装置を示す概略図である。

【図6】レジスト薄膜からの質量数18を持つ分子の放出ガス分析の結果を示すグラフである。

【符号の説明】

21…反応室

22…基板

23…ポンプ

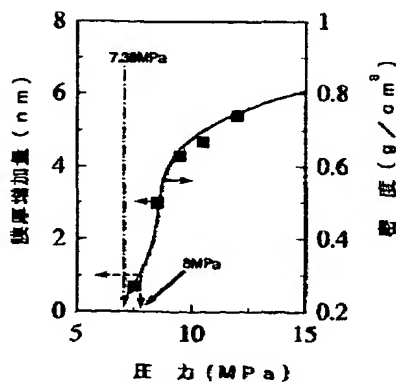
24…ポンプユニット

25…開閉バルブ

26…圧力制御バルブ

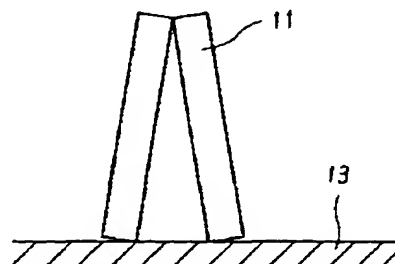
【図2】

図2

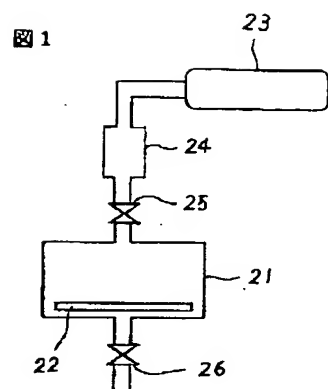


【図3】

図3

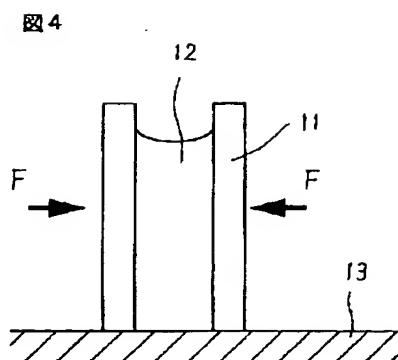


【図1】

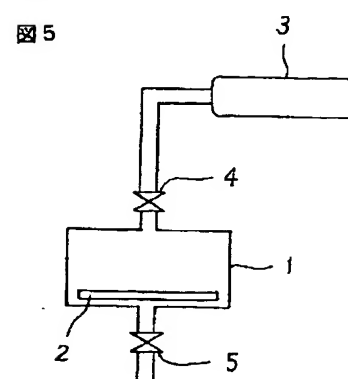


- 21…反応室  
 22…基板  
 23…ポンプ  
 24…ポンプユニット  
 25…閉閉バルブ  
 26…圧力制御バルブ

【図4】



【図5】



【図6】

図6

